

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 857 776 A1**

US 5998530

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
12.08.1998 Patentblatt 1998/33

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C10L 1/14, C10L 1/18

(21) Anmeldenummer: 97122900.0

(22) Anmeldetag: 24.12.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 07.01.1997 DE 19700159  
08.09.1997 DE 19739272

(71) Anmelder: Clariant GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Krull, Matthias Dr.  
46147 Oberhausen (DE)
- Feustel, Michael Dr.  
55278 Königernheim (DE)
- Reimann, Werner Dr.  
65929 Frankfurt (DE)
- Tepper, Ulrike  
46147 Oberhausen (DE)

(54) **Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten unter Verwendung von Alkylphenol-Aldehydharzen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten durch Zusatz von Fließverbesserern auf der Basis von Ethylen-Vinylester-Co- und -Terpolymeren, Alkylphenol-Aldehydharzen sowie gegebenenfalls weiteren Paraffin-Dispergatoren, Mischungen dieser verschiedenen Fließverbesserer sowie Mineralöle und Mineralöldestillate, die diese Fließverbesserer enthalten.

EP 0 857 776 A1

len/Vinylester-Copolymeren) oder Polykondensationsprodukte in Kombination mit sogenannten Emulsionsspaltern einsetzt.

Diese Emulsionsspalter besitzen die Fähigkeit, eine Öl/Wasser-Emulsion unter Bildung getrennter Öl- und Wasser-Phasen zu brechen. Sie müssen daher sowohl hydrophobe als auch hydrophile Struktureinheiten enthalten, um sich auf der einen Seite ausreichend im Öl der Öl/Wasser-Emulsion zu lösen, um letztere aufzuspalten, und sich auf der anderen Seite nach der Phasentrennung in der wäßrigen Phase anzureichern.

Als Emulsionsspalter mit fließverbessernder / paraffininhibierender Wirkung sind gemäß WO93/14178 oxalkylierte Alkylphenol-Formaldehydharze geeignet. Hierbei enthält die den hydrophilen Strukturanteil darstellende Oxalkyl-Seitenkette bis zu 50 Oxalkyleinheiten, die jeweils 2 - 6 C-Atome aufweisen.

EP-A-0 311 452 offenbart Kondensationsprodukte aus mindestens 80 mol-% difunktionellem, alkyliertem Phenol und Aldehyden, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome umfassen, als Fließverbesserer für Mineralöle. Die Verwendung von Kondensationsprodukten monoalkylierter Phenole mit Aldehyden als Fließverbesserer oder Paraffindispersatoren wird nicht offenbart.

Die oben beschriebene paraffindispersierende Wirkung der bekannten Paraffin-Dispersatoren ist nicht immer ausreichend, so daß sich bei Abkühlung der Öle teilweise große Paraffinkristalle bilden, die auf Grund ihrer höheren Dichte im Laufe der Zeit sedimentieren und somit zur Bildung einer paraffinreichen Schicht am Boden von Lagerbehältern führen. Probleme treten vor allem bei der Additivierung von paraffinreichen engen Destillationsschnitten mit Siedebereichen von 20-90 Vol-% kleiner 110°C, insbesondere kleiner 100°C auf. Auch bei Destillaten mit einer mehr als 20°C, insbesondere mehr als 25°C großen Temperaturdifferenz zwischen Siedende und der Temperatur, bei der 90 Vol-% destilliert sind, läßt sich durch den Zusatz bekannter Additive oftmals keine ausreichende Paraffin-Dispersierung erzielen.

Es bestand daher die Aufgabe, die Fließfähigkeit, und zwar insbesondere die Paraffindispersierung bei Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten durch den Zusatz geeigneter Additive zu verbessern.

Weiterhin ist die Löslichkeit von paraffindispersierenden polaren Stickstoffverbindungen in den paraffinischen oder aromatischen Lösemitteln oftmals unbefriedigend. Die Aufgabe bestand somit außerdem darin, einen Lösevermittler zwischen den polaren Stickstoffverbindungen und den paraffinischen oder aromatischen Lösemitteln zu finden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Alkylphenol-Aldehydharze, die selbst eine paraffindispersierende Wirkung besitzen, ausgezeichnete Lösevermittler zwischen diesen Substanzen darstellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das paraffinhaltige Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mit

- A) mindestens einem Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymeren,
- B) mindestens einem Alkylphenol-Aldehyd-Harz, wobei das Harz oder die Harze höchstens 10 mol-% von Alkylphenolen enthalten, die mehr als eine Alkylgruppe enthalten, sowie gegebenenfalls
- C) mindestens einem von B verschiedenen Paraffin-Dispersator versetzt.

Die Alkylphenole sind vorzugsweise para-substituiert. Sie sind vorzugsweise zu höchstens 7 mol-%, insbesondere zu höchstens 3 mol-% mit mehr als einer Alkylgruppe substituiert.

Die Verwendung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze B in Kombination mit den Ethylen/Vinylester-Co-/Terpolymeren A sowie gegebenenfalls den von B verschiedenen Paraffin-Dispersatoren C wirkt sich positiv auf die Paraffindispersierung aus, d.h. die Anreicherung der bei Abkühlung ausfallenden Paraffinkristalle, z.B. auf dem Tankboden oder dem Kraftstofffilter, wird verzögert bzw. verhindert. Infolge der gleichmäßigen Dispersierung der Paraffinkristalle wird eine homogen trübe Phase erhalten. Es kommt ferner zu einer Verbesserung der Kaltfließigenschaften, insbesondere der Filterbarkeit der additivierten paraffinhaltigen Mineralöle und insbesondere Mineralöldestillate unterhalb des Cloud Points.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man das paraffinhaltige Mineralöl bzw. Mineralöldestillat A) mit 10 - 5000 ppm, bevorzugt 10 - 2000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw.

- Mineralöldestillat, mindestens eines Ethylvinylester-Co- oder -Terpolymeren,
- B) 10 - 2000 ppm, bevorzugt 10 - 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Alkylphenol-Aldehyd-Harzes und gegebenenfalls
- C) bis zu 2000 ppm, bevorzugt bis zu 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mindestens eines von B verschiedenen Paraffin-Dispersators, versetzt.

Die Additive A, B und gegebenenfalls C können dabei den paraffinhaltigen Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten getrennt zugesetzt werden.

Die Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze B erfolgt in bekannter Weise durch basische Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Resoltyp entstehen, oder durch saure Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Novolaktyp entstehen.

Die nach beiden Arten gewonnenen Kondensate sind als Additive B im erfindungsgemäßen Verfahren geeignet. Bevorzugt ist die Kondensation in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

Zur Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze werden ein bifunktionelles o- oder p-Alkylphenol mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 16, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen je Alkylgruppe, oder Gemische hiervon und ein aliphatischer Aldehyd mit 1 bis 4 C-Atomen miteinander umgesetzt, wobei pro mol Alkylphenolverbindung etwa 0,5 - 2 mol, vorzugsweise 0,7 - 1,3 mol und insbesondere äquimolare Mengen Aldehyd eingesetzt werden.

Geeignete Alkylphenole sind insbesondere C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylphenole wie beispielsweise o- oder p-Kresol, n-, sek. - und tert. Butylphenol, n- und i-Pentylphenol, n- und iso-Hexylphenol, n- und iso-Octylphenol, n- und iso-Nonylphenol, n- und iso-Decylphenol, n- und iso-Dodecylphenol

Die einzusetzenden Alkylphenole können geringe Mengen, vorzugsweise bis zu etwa 10 mol-%, insbesondere bis zu 7 mol-% und speziell bis zu 3 mol-% Dialkylphenole enthalten.

Besonders geeignete Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd und Butyraldehyd, bevorzugt ist Formaldehyd.

Der Formaldehyd kann in Form von Paraformaldehyd oder in Form einer vorzugsweise 20-40 Gew.-%igen wäßrigen Formalinlösung eingesetzt werden. Es können auch entsprechende Mengen an Trioxan verwendet werden.

Die Umsetzung von Alkylphenol und Aldehyd erfolgt üblicherweise in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren, beispielsweise Alkalihydroxiden oder Alkylaminen, oder von sauren Katalysatoren, beispielsweise anorganischen oder organischen Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Sulfonsäure, Sulfamidssäuren oder Halogenesigsäuren, und in Gegenwart eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden organischen Lösungsmittels, beispielsweise Toluol, Xylol, höherer Aromaten oder Gemischen hiervon. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur von 90 bis 200°C, bevorzugt 100 - 160°C erhitzt, wobei das entstehende Reaktionswasser während der Umsetzung durch azeotrope Destillation entfernt wird. Lösungsmittel, die unter den Bedingungen der Kondensation keine Protonen abspalten, können nach der Kondensationsreaktion in den Produkten bleiben. Die Harze können direkt oder nach Neutralisation des Katalysators eingesetzt werden, gegebenenfalls nach weiterer Verdünnung der Lösung mit aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen, z.B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Penta-decan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder Lösungsmitteln wie <sup>®</sup>Solvent Naphtha, <sup>®</sup>Shellsol AB, <sup>®</sup>Solvesso 150, <sup>®</sup>Solvesso 200, <sup>®</sup>Exxsol, <sup>®</sup>ISOPAR- und Shellisol D-Typen.

Als Ethylen/Vinylester-Co- bzw. -Terpolymere A sind alle bekannten Co- bzw. Terpolymere dieses Typs einsetzbar, die bereits für sich alleine genommen die Kaltfließigenschaften von Mineralölen bzw. Mineralöledestillaten verbessern. Als geeignete Co- bzw. Terpolymere A sind beispielsweise zu nennen:

Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit 10 - 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 - 90 Gew.-% Ethylen;

Die aus der DE-OS 34 43 475 bekannten Ethylen-Vinylacetat-Hexen-Terpolymere;

Die in der EP-B-0 203 554 beschriebenen Ethylen-Vinylacetat-Diisobutyl-Terpolymere;

Die aus der EP-B-0 254 284 bekannte Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutyl-Terpolymerisat und einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer;

Die in der EP-B-0 405 270 offenbarten Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und einem Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat;

Die in der EP-B-0 463 518 beschriebenen Ethylen/Vinylacetat/iso-Butylvinylether-Terpolymere;

Die in der EP-B-0 491 225 offenbarten Mischpolymerisate des Ethylens mit Alkylcarbonsäurevinylestern;

Die aus der EP-B-0 493 769 bekannten Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester-Terpolymere, die außer Ethylen 10 - 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 - 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung enthalten;

Die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 196 20 118.7-44 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Monocarbonsäuren und 4-Methylpenten-1;

Die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 196 20 119.5-44 offenbar-

Petroleum, F. Enke Publishers, Stuttgart 1981, Seite 1 - 37). Paraffinhaltige Mineralölprodukte, insbesondere Mitteldestillate wie beispielsweise Jet fuel, Diesel, Heizöl EL und schweres Heizöl sind durch einen Siedebereich von 120 - 500°C, bevorzugt 150 - 400°C charakterisiert. Bei den Paraffinen handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkane mit etwa 10 - 50 Kohlenstoffatomen.

5

## Beispiele

### Paraffindispersierung in Mitteldestillaten

10 Als Additive A, B und C wurden in den Beispielen 1 - 63 folgende Substanzen eingesetzt:

#### A) Ethylen-Vinylester-Terpolymere (FI)

- 15 A1) Ethylen-Vinylacetat-Versäurevinylester-Terpolymer mit ca. 31 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 110 mPas, 50%ig in Kerosin.  
 A2) Ethylen-Vinylacetat-Versäurevinylester-Terpolymer mit ca. 31 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 280 mPas, 50%ig in Kerosin.  
 A3) Ethylen-Vinylacetat-Versäurevinylester-Terpolymer mit ca. 31,5 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 170 mPas, 55%ig in Kerosin.  
 20 A4) Mischung von 2 Teilen des Terpolymers gemäß Beispiel A1 und 1 Teil des Terpolymers gemäß Beispiel A2

#### B) Alkylphenol-Aldehyd-Harze (PD)

- 25 B1) Nonylphenol-Formaldehyd-Harz  
 Zur Herstellung dieses Formaldehyd-Harzes wurde p-Nonylphenol in Gegenwart katalytischer Mengen Alkylbenzolsulfonsäure mit einer äquimolaren Menge einer 35 Gew.-%igen Formalinlösung zur Reaktion gebracht, das Reaktionsgemisch durch Auskreisen mit einer Mischung höher siedender aromatischer Kohlenwasserstoffe (Siedebereich 185-215°C) vom Wasser befreit und mit Kaliumhydroxid neutralisiert. Das rotbraune Harz wurde in Solvent Naphtha auf einen Feststoffgehalt von 50% verdünnt. Das  
 30 gelochromatographisch bestimmte Molekulargewicht (Eichung gegen Polystyrol-Standards) liegt bei 2000 g/mol.  
 B2) Nonyl-Butylphenol-Formaldehyd-Harz  
 Analog zu Beispiel B1 wurden äquimolare Mengen Nonylphenol und Butylphenol unter saurer Katalyse mit Formaldehyd kondensiert. Das Molekulargewicht des rotbraunen Harzes liegt bei 1800 g/mol.  
 35 B3) (Vergleichsbeispiel)  
 Mit 5,5 mol Ethylenoxid unter saurer Katalyse umgesetztes Nonylphenol-Formaldehydharz gemäß Beispiel B1, 50%ig in Solvent Naphtha.  
 B4) Analog Beispiel B1 unter saurer Katalyse aus Dodecylphenol hergestelltes Harz  
 B5) Mit NaOH neutralisiertes Harz gemäß B4  
 40 B6) Analog Beispiel B1 unter saurer Katalyse aus äquimolaren Mengen Phenol und Nonylphenol hergestelltes Harz.  
 B7) In Anlehnung an Beispiel B1 werden äquimolare Mengen Nonylphenol und Formalinlösung in Gegenwart katalytischer Mengen KOH zur Reaktion gebracht.

#### 45 C) Polare stickstoffhaltige Verbindungen (PN)

- C1) Umsetzungsprodukt eines Terpolymers aus einem C<sub>14/16</sub>- $\alpha$ -Olefin, Maleinsäureanhydrid und Allylpolyglykol mit 2 Äquivalenten Ditalgfattamin, 50%ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP-A-0606055).  
 C2) Umsetzungsprodukt eines Dodecyl-Spirobislacons mit einer Mischung aus primärem und sekundärem  
 50 Talgfattamin, 60 %ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP-A-0413279).

Der Zusatz dieser Additive A, B und C erfolgte zu repräsentativen Winterdieselskraftstoffen aus deutschen Raffinerien, die in Tabelle 1 charakterisiert sind. Die Siedeanalysen wurden gemäß ASTM D-86 durchgeführt.

# EP 0 857 776 A1

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 1												
Bsp.	FI	Konz. [ppm]	PD	Konz [ppm]	PN	Konz [ppm]	CFPP [°C]	Sedi- ment Vol.-%	Ölphase		CP <sub>KS</sub> [°C]	ΔCP [°C]
									Vol.-%	Aussehen		
5	A1	400	B2	75	C2	75	-25	47	53	klar mit Kristallen	-6,3	2,2
6	A1	400	B2	50	C2	100	-27	0	100	trüb	-8,3	0,2
7	A1	400	B3	150			-24	53	47	klar	-5,0	3,5
8	A1	400	B3	75	C1	75	-27	37	63	klar	-1,9	6,6
1, 4, 7, 8 = Vergleichsbeispiele												

Tabelle 3

Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 2												
Bsp.	FI	Konz [ppm]	PD	Konz [ppm]	PN	Konz [ppm]	CFPP [°C]	Sedi- ment Vol.-%	Ölphase		CP <sub>KS</sub> [°C]	ΔCP [°C]
									Vol.-%	Aussehen		
9	A1	400					-22	40	60	klar	-6,2	3,7
10	A1	600					-23	40	60	klar	-6,0	3,9
11	A1	400	B1	200			-30	0	100	trüb	-7,3	2,6
12	A1	400	B1	67	C1	133	-32	0	100	trüb	-10,0	-0,1
13	A1	400			C1	150	-27	14	86	trüb	-6,0	3,9
14	A1	400	B1	30	C1	70	-32	0	100	trüb	-10,4	-0,5
15	A1	400	B2	50	C1	100	-32	0	100	trüb	-10,2	-0,3
16	A1	400	B4	67	C1	133	-33	0	100	trüb	-9,8	0,1
17	A1	400	B5	67	C1	133	-31	0	100	trüb	-10,2	-0,3
18	A1	400	B6	67	C1	133	-31	0	100	trüb	-9,7	-9,7
19	A1	400	B7	67	C1	133	-30	0	100	trüb	-9,0	0,9
9, 10, 13 = Vergleichsbeispiele												

Tabelle 6

Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 5												
Bsp.	FI	Konz. [ppm]	PD	Konz. [ppm]	PN	Konz. [ppm]	CFPP [°C]	Sedi- ment Vol.-%	Ölphase		CP <sub>KS</sub> [°C]	ΔCP [°C]
									Vol.-%	Ausse- hen		
34	A3	150					-19	31	75	trüb	+2,6	8,3
35	A3	300					-22	30	79	trüb	+2,4	8,1
36	A3	150	B1	150			-21	15	89	trüb	-2,2	3,5
37	A3	150	B1	100	C1	50	-23	0	100	trüb	-4,8	0,9
38	A3	150	B1	75	C1	75	-25	0	100	trüb	-5,2	0,5
39	A3	150	B1	50	C1	100	-26	0	100	trüb	-4,9	0,8
40	A3	150			C1	150	-25	25	88	trüb	-0,5	6,2
41	A3	150	B2	50	C1	100	-25	1	99	trüb	-4,8	0,9
34, 35, 40 = Vergleichsbeispiele												

Tabelle 7

Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 6												
Bsp.	FI	Konz. [ppm]	PD	Konz. [ppm]	PN	Konz. [ppm]	CFPP [°C]	Sedi- ment Vol.-%	Ölphase		CP <sub>KS</sub> [°C]	ΔCP [°C]
									Vol.-%	Ausse- hen		
42	A3	200					-18	25	75	klar	+4,5	11,2
43	A3	350					-19	21	79	klar	+3,9	10,6
44	A3	200	B1	150			-19	11	89	trüb	+1,0	7,7
45	A3	200	B1	100	C1	50	-20	0	100	trüb	-5,1	1,6
46	A3	200	B1	75	C1	75	-20	0	100	trüb	-4,8	-1,9
47	A3	200	B1	50	C1	100	-20	0	100	trüb	-5,0	1,7
48	A3	200			C1	150	-21	22	88	klar	+3,2	9,9
49	A3	200	B2	50	C1	100	-20	0	100	trüb	-5,2	1,5
42, 43, 48 = Vergleichsbeispiele												

# EP 0 857 776 A1

Die oben aufgeführten Wirkstoffe werden bei 80 °C unter Rühren homogenisiert. Anschließend wird die Stabilität der Lösungen nach 3-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur bzw. bei 60°C optisch beurteilt.

Tabelle 10

Komponenten		RT	60°C
A (100 %; Vergleich)	-	trüb, kristalline Anteile	klar
A (50 %)	C (50 %)	klar	klar
B (100 %; Vergleich)	-	trüb, kristalline Anteile	trüb
B (50 %)	C (50 %)	klar	klar

## Liste der verwendeten Handelsbezeichnungen

Solvent Naphtha aromatische Lösemittelgemische mit Siedebereich

®Shellsol AB 180 bis 210°C

®Solvesso 150

®Solvesso 200 aromatisches Lösemittelgemisch mit Siedebereich 230 bis 287°C

®Exxsol Dearomatisierte Lösemittel in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®Exxsol D60: 187 bis 215°C

®ISOPAR (Exxon) isoparaffinische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®ISOPAR L: 190 bis 210°C

®Shellsol D hauptsächlich aliphatische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, dadurch gekennzeichnet, daß man das paraffinhaltige Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mit

- A) mindestens einem Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymeren, und
- B) mindestens einem Alkylphenol-Aldehyd-Harz, wobei das Harz oder die Harze höchstens 10 mol-% von Alkylphenolen enthalten, die mehr als eine Alkylgruppe enthalten, sowie gegebenenfalls
- C) mindestens einem von B verschiedenen Paraffin-Dispergator versetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das paraffinhaltige Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mit

- A) 10 - 5000 ppm, bevorzugt 10 - 2000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Ethylvinylester-Co- oder -Terpolymeren,
- B) 10 - 2000 ppm, bevorzugt 10 - 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Alkylphenol-Aldehyd-Harzes und gegebenenfalls
- C) bis zu 2000 ppm, bevorzugt bis zu 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat mindestens eines von B verschiedenen Paraffin-Dispergators, versetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymeren A einen Ethylengehalt von 60 - 90 Gew.-% aufweisen.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß man gleiche oder ver-



Dispergiermittel löst bzw. dispergiert, wobei diese Lösung bzw. Dispersion anschließend 5 - 90, bevorzugt 5 - 75 Gew.-% der Mischung enthält.

15. Mineralöle bzw. Mineralöldestillate enthaltend

- A) mindestens ein Ethylen-Vinylester-Co- oder Terpolymer und
- B) mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz sowie gegebenenfalls
- C) mindestens einen von B verschiedenen Paraffin-Dispergator.

16. Mineralöle bzw. Mineralöldestillate nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- A) 10 - 5000 ppm, bevorzugt 10 - 2000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Ethylen/Vinylester-Co- oder -Terpolymeren,
- B) 10 - 2000 ppm, bevorzugt 10 - 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines Alkylphenol-Formaldehyd-Harzes und gegebenenfalls
- C) bis zu 2000 ppm, bevorzugt bis zu 1000 ppm, bezogen auf das Mineralöl bzw. Mineralöldestillat, mindestens eines von B verschiedenen Paraffin-Dispergators, enthalten.

17. Additivgemisch zur Paraffindispergierung in paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, enthaltend mindestens einen Paraffindispergator und mindestens einen aliphatischen oder aromatischen, flüssigen Kohlenwasserstoff als Lösemittel, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz als Lösevermittler zugesetzt wird.

18. Additivgemisch nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Paraffin-Dispergatoren polare, niedermolekulare oder polymere öllösliche Verbindungen, die

- a) eine oder mehrere mit mindestens einer C<sub>8</sub>-C<sub>26</sub>-Alkylkette substituierte Ester-, Amid- und/oder Imidgruppen enthalten
- b) und/oder eine oder mehrere Ammoniumgruppen tragen, die sich von Aminen

mit einer oder zwei C<sub>8</sub>-C<sub>26</sub>-Alkylgruppen ableiten  
vorzugsweise polare Stickstoffverbindungen, verwendet werden.

19. Additivgemisch nach Anspruch 17 und/oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Alkylphenol-Aldehydharz von ortho- oder para-Alkylphenolen ableitet.

20. Additivgemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkylrest des Alkylphenol-Aldehydharzes 1 bis 20, vorzugsweise 4 bis 12, insbesondere 6-12 Kohlenstoffatome aufweist.

21. Additivgemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Alkylrest um n-, iso- oder tert.-Butyl, n- oder iso-Pentyl, n- oder iso-Hexyl, n- oder iso-Octyl, n- oder iso-Nonyl, n- oder iso-Decyl, n- oder iso-Dodecyl handelt.

22. Additivgemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Aldehyd des Alkylphenol-Aldehydharzes 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist.

23. Additivgemisch nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Formaldehyd, Acetaldehyd oder Butyraldehyd handelt.

24. Additivgemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehydharze zwischen 400 und 10000, vorzugsweise zwischen 400 und 5000 g/mol beträgt.

25. Additivgemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß es Fließverbesserer enthält, die aus Co- und/oder Terpolymeren von Ethylen und Vinylestern bestehen.

26. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Paraffindispergatoren in aliphatischen oder aromatischen flüssigen Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch dieser Stoffe ein Alkylphenol-Aldehydharz



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 12 2900

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	FR 2 531 448 A (THE LUBRIZOL CORP.)  * Ansprüche 1,11-14,18-20 *	1-4,10,11,15-17,19-25	C10L1/14 C10L1/18
P,X	GB 2 305 437 A (THE LUBRIZOL CORP.) * Seite 10, Zeile 34 - Zeile 37 *	10	
P,X	GB 2 308 129 A (THE LUBRIZOL CORP.) * Seite 12, Zeile 12 - Zeile 16 *	10	
A	WO 92 07047 A (EXXON) * das ganze Dokument *	1-26	
A	US 3 390 088 A (GRIFFING)		
A	US 2 760 852 A (STEVENS ET AL.)		
A	FR 1 217 095 A (N. V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C10L C10M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17. April 1998	Prüfer De La Morinerie, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 92 (P4/C03)